

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-050438

(43)Date of publication of application : 02.03.1993

(51)Int.Cl. B29C 33/40  
B29C 67/14  
C08J 5/24  
// B29K101:10  
B29K105:08

(21)Application number : 03-209120

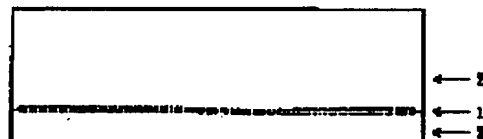
(71)Applicant : TOHO RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 21.08.1991

(72)Inventor : FURUKAWA YASUO  
TANAKA TAKAYUKI  
UMEMOTO SADATAKA**(54) PREPREG FOR RESIN MOLD FOR FORMING SURFACE LAYER OF RESIN MOLD****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a prepreg for a resin mold for forming a surface layer of the resin mold and having excellent smoothness and durability without necessity of forming a gel coat layer on the surface of the resin mold.

**CONSTITUTION:** A base material sheet 1 consisting of a non-woven fabric contg. a metal-clad carbon fiber is placed on a film prepd. of a thermoplastic resin compsn. and the sheet is impregnated with the resin by means of a hot roller. In addition, the same resin film is laminated thereon and impregnation is performed by means of the hot roller to obtain prepregs 2 and 3 for resin mold for forming the skin layer of the resin mold. The thermosetting resin contents of these prepregs 2 and 3 are 90-98wt.%. The surface smoothness is better when the thickness of a resin single layer 2 on the resin molding face side of this prepreg is pref. thicker than that of the resin single layer 3 on the other side of this prepreg.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 02.11.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2767329

[Date of registration] 10.04.1998

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

10.04.2005

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2767329号

(45)発行日 平成10年(1998) 6月18日

(24)登録日 平成10年(1998) 4月10日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 2 9 C 33/40

B 2 9 C 33/40

70/06

C 0 8 J 5/24

70/10

B 2 9 C 67/14

W

C 0 8 J 5/24

X

// B 2 9 K 101:10

請求項の数 2 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-209120

(22)出願日 平成3年(1991) 8月21日

(65)公開番号 特開平5-50438

(43)公開日 平成5年(1993) 3月2日

審査請求日 平成7年(1995)11月2日

(73)特許権者 000003090

東邦レーヨン株式会社

東京都中央区日本橋3丁目3番9号

(72)発明者 古河 康雄

静岡県駿東郡長泉町上土狩字高石234

東邦レーヨン株式会社 三島工場内

(72)発明者 田中 孝之

静岡県駿東郡長泉町上土狩字高石234

東邦レーヨン株式会社 三島工場内

(72)発明者 梅元 禎孝

静岡県駿東郡長泉町上土狩字高石234

東邦レーヨン株式会社 三島工場内

(74)代理人 弁理士 光来出 良彦

審査官 早野 公憲

(56)参考文献 特公 昭54-17787 (J P, B 1)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹脂型の表層を形成するための樹脂型用プリプレグ

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 強化材繊維からなるシート状基材に熱硬化性樹脂を含浸してなる層の両側に熱硬化性樹脂の単独層を有し、しかも一側の熱硬化性樹脂の単独層が他側の熱硬化性樹脂の単独層よりも厚い積層構造であり、全体

40

の熱硬化性樹脂含有率が90～98重量%であることを特徴とする樹脂型の表層を形成するための樹脂型用プリプレグ。

【請求項2】 前記シート状基材が金属被覆炭素繊維を含んだ不織布である請求項1記載の樹脂型の表層を形成するための樹脂型用プリプレグ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、プラスチックの成形、特に繊維強化複合材料（以下、FRPという）の成形に

50

2

用いられる樹脂型を作成するための、強化材繊維を使用した樹脂型の表層を形成するための樹脂型用プリプレグに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂等のプラスチックの成型型として、金属製のいわゆる金型が多く用いられてきた。この金型は型の寸法精度が高く耐久性に優れている反面、重量が大きく取扱が困難であった。そして、この金型を用いて成形した成形物はその金型と熱膨張率が違うために、そのような成形物の精度を所定の範囲に仕上げるには高度の技術を必要とした。また、この金型は熱容量が大きいため、均一加熱・冷却が困難であった。

【0003】 最近ではこの金型に代わる成型型として、FRP製の成型型（以下、樹脂型という）が採用される

3

ようになった。FRPに用いることのできる強化材繊維には、ガラス繊維、炭素繊維、金属被覆炭素繊維等があり、特に炭素繊維からなる繊維を強化材繊維に使用した樹脂型としては、例えば、特開昭60-222210号公報にて既に提案されている。この公報に記載の樹脂型は強化材繊維として炭素繊維を用いているため剛性、耐久性に優れ、また組織が繊維物であるため母型に対するドレープ性に優れている。

【0004】FRP製の樹脂型の製造は、通常次のようにして行なわれていた。即ち、木型や石膏型等の母型に離型剤を塗布した後、成形中間素材である、例えば、強化材繊維からなる基材シートを載せ、樹脂を塗り込みながら含浸させ（ハンドレイアップ処理）、若しくはプリプレグをレイアップして、各々の操作を何度も繰り返して樹脂型のバックアップ層を形成し、さらに、離型クロス或いはブリーダークロスを載せ、オートクレープ成形、又は真空バッグ成形等により成形されていた。

【0005】このようにして製造された樹脂型は、素材として繊維を含有した樹脂材を使用しているため、繊維目が樹脂型の表面に出てしまっていた。そのために、この樹脂型を用い、レイアップ等により樹脂成形した場合、得られた成形物の表面に繊維目が転写してしまい、成形物の表面が荒れ、表面仕上げ工程を必要としていた。このような樹脂型では、高度な表面平滑性が求められる製品の成形には使用できず、表面平滑性が求められない一部の製品用に使用されていた。

【0006】そのため、従来、高度な表面平滑性が求められる製品の成形用の樹脂型には、その樹脂型の表層となる部分にゲルコート層が形成されていた。そのゲルコート層を有する樹脂型の製造方法は、例えば、次のようにしていた。母型に、ゲルコート用樹脂を塗布等により形成してゲルコート層部分を形成する。次に、前記の成形方法と同様にハンドレイアップ処理又はプリプレグのレイアップ処理による方法で同様に成形し、樹脂型を製造していた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来のゲルコート層を有する樹脂型では、そのゲルコート層は1~2mm程度の厚みの有る単独層で、何も補強されていない層となっており、しかも、その樹脂は、プリプレグの含浸樹脂と組成が異なり粘度が高く、そのようなゲルコート層を有する樹脂型は、耐久性に乏しかった。そのために、ゲルコート層を有する樹脂型を用いて、FRP成形のためのオートクレープ成形等のある期間行なっていると、圧力等により、樹脂型の表面のゲルコート層部分に亀裂、陥没等が生じていた。したがって、そのような欠陥が生じた場合、その都度、樹脂型の表面補修を行う必要があった。

【0008】そこで本発明は、樹脂型表面にゲルコート層を形成させる必要がなく、しかも、耐久性に優れ、表

4

面が平滑性に優れた、樹脂型の表層を形成するための樹脂型用プリプレグを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の樹脂型の表層を形成するための樹脂型用プリプレグを図1によって説明する。図1は、本発明のプリプレグの一例を示す断面図である。図1において1は強化材繊維からなるシート状基材に樹脂を含浸してなる層、2はプリプレグ上部の樹脂単独層、3はプリプレグ下部の樹脂単独層をそれぞれ示す。上部の樹脂単独層2は下部の樹脂単独層3に比べて厚くなっている。この樹脂型の表層用プリプレグは、強化材繊維からなるシート状基材に対し、熱硬化性樹脂含有率を90~98重量%とし、好ましくは93~96重量%とする。熱硬化性樹脂含有率が90重量%未満であると、プリプレグ表面に繊維の凹凸が表れて、表面平滑な樹脂型の表層用プリプレグが得られにくい。また98重量%を超えるとこの樹脂型の表層用プリプレグを製造するときに樹脂フローのコントロールが困難となる。このように、本発明の樹脂型の表層用プリプレグの熱硬化性樹脂含有率は、90~98重量%とかなり高く、従来のプリプレグの熱硬化性樹脂含有率と比べて、はるかに熱硬化性樹脂含有率が高いものである。

【0010】本発明の樹脂型の表層用プリプレグに用いるシート状基材としては、不織布、朱子織、平織、一方方向性繊維等の各種繊維があげられる。不織布はドレープ性に優れ、樹脂含浸性及び形態保持性が良いことからシート状基材に特に好適に用いることができる。ドレープ性に欠けるシート状基材を用いると、特に、コーナー部付近でしわが生じ、そのようなシート状基材を樹脂型の表層材として用いた場合、成形して得られた樹脂型の表面は平滑にならない。また、成形された樹脂型の表面を平滑にするために、シート状基材に含浸する樹脂の繊維に対する目付量を好ましくは10~80g/m<sup>2</sup>、さらに好ましくは30~60g/m<sup>2</sup>とする。

【0011】不織布には、製造方法によって湿式法による不織布、乾式法による不織布があり、いずれの不織布も採用することができるが、特に湿式法である抄紙法による不織布は、密度が高く均一な厚みで平滑性に優れ、取扱性に優れて好適である。乾式法による不織布は、バインダーを使用したものが密度が高く、平滑性に優れ好適である。

【0012】本発明における強化材繊維とは、炭素繊維、ガラス繊維、金属被覆炭素繊維、アラミド繊維等があげられる。炭素繊維には、ポリアクリルニトリル(PAN)系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維等があり、さらに焼成温度により高強度タイプと高弾性タイプとがあり何れも使用できる。高強度タイプの炭素繊維よりも、いわゆる黒鉛繊維と称される高弾性タイプの炭素繊維の方が熱伝導率が高い。したがって、熱伝導率が高い強化材繊維を使用して製造された樹脂型でFRP成形を行なう場

5

合には、加熱するときに均一に加熱されやすく、また成形サイクルが速くなる利点がある。

【0013】また、前記金属被覆炭素繊維とは、炭素繊維芯材の外層に銀、銅、ニッケルなどの金属層を有する繊維である。この金属被覆炭素繊維における金属層の厚さは、炭素繊維の太さによっても変わるが、炭素繊維の直径 $5\sim 10\mu\text{m}$ の場合 $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ 程度である。このような金属被覆炭素繊維は、市場において容易に入手することができる。金属被覆炭素繊維の熱伝導性は、金属層の厚さによって、指数関数的に高くなるので、目的に応じ必要な熱伝導性を有するものを使用する。

【0014】本発明の樹脂型の表層用プリプレグに使用可能な熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂等が用いられる。エポキシ樹脂は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン・トリグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、テトラグリシジリアミン型エポキシ樹脂等の多官能性エポキシ樹脂並びにこれらの変性樹脂である。これらの熱硬化性樹脂は単独又は混合して用いることができる。特に耐熱性が要求される樹脂型に用いるプリプレグとしてフェノールノボラック型エポキシ樹脂が好適に用いられる。

【0015】前記熱硬化性樹脂に含むことのできる硬化剤成分は、アミド系硬化剤、イミダゾール系硬化剤、酸無水物系硬化剤、ハロゲン化ホウ素アミン錯体等である。つぎに、本発明の樹脂型の表層用プリプレグを製造する方法は、前記したプリプレグ用の樹脂組成物をフィルムとし、このフィルム上に強化材繊維からなるシート状基材を載せ、前記フィルムをさらに積層し、含浸成形してプリプレグを得るものである。このようなプリプレグは通常知られているホットメルト法、例えば、ホットローラー間（約 $1\sim 5\text{Kg}/\text{cm}^2$ 、約 $50\sim 80^\circ\text{C}$ ）を通すことによって作製することができる。これらの圧力、温度条件は用いる樹脂組成物によって変化する。また、プリプレグの厚みの調整は、ホットローラーに一定

〔A〕フェノールノボラック型エポキシ樹脂

90重量部

〔B〕テトラグリシジリアミン型エポキシ樹脂

10重量部

〔C〕3弗化硼素アミン系硬化剤

6重量部

この樹脂組成物を用いてフィルムコーターで、樹脂目付 $250\text{g}/\text{m}^2$ の樹脂フィルムを作成した。このフィルム上に、繊維目付 $50\text{g}/\text{m}^2$ の炭素繊維からなる不織布を載せ、 $60^\circ\text{C}$ に加熱されたホットローラー間（約 $3\text{Kg}/\text{cm}^2$ ）を通し、不織布に樹脂を含浸させた。さらに、同じ樹脂フィルムを片面に2層積層し、同様にホットローラーで含浸させ、繊維目付 $50\text{g}/\text{m}^2$ 、樹脂含有率94重量%のプリプレグaを得た。

【0020】このプリプレグaの断面を顕微鏡での観察

6

のクリアランスを設けることによって行なうことができる。また、基材シート上の樹脂単独層の厚みの調整は、供給する樹脂シートの厚み又は樹脂シートの積層枚数によって調整することができる。

【0016】本発明の樹脂型の表層用プリプレグを用いて樹脂型を成形するには、樹脂型のバックアップ層となる部分のプリプレグを別に用意しておく。この樹脂型のバックアップ層用プリプレグは、炭素繊維織物からなる基材シートに、前記本発明の表層を形成するための樹脂型用プリプレグに用いた同じ樹脂組成物を含浸している。このように、樹脂型の表層とバックアップ層の樹脂組成を同じにすることにより、接着性・耐久性に優れた型を得ることができる。

【0017】これらのプリプレグを用いて樹脂型を成形する方法を図3に基づいて説明する。図3は、樹脂型を成形する際のレイアップの概念を示した断面図である。図3において、4は、樹脂型を成形するための母型である。この母型4に樹脂型の素材となるべきプリプレグをレイアップし、即ち、最初に樹脂型の表層を形成するためのプリプレグをレイアップし次いで樹脂型のバックアップ層を形成するためのプリプレグをレイアップし、プリプレグ層5を形成する。次いで、その外層に穴あき離型フィルム6、フリーダークロス7、穴あき離型フィルム8、プレーザークロス9、ナイロンフィルム10の順序で積層し、ナイロンフィルム10の外端部はシーラント11にてシールし、真空バッグを形成する。

【0018】この真空バッグを、オートクレーブ内に設置し、真空バッグ成形を行なう。この際のキュアスケジュールは、樹脂によって異なる。先ず、真空中で $60\sim 70^\circ\text{C}$ にて保持したのち、 $90\sim 100^\circ\text{C}$ にて3～5時間保持して樹脂を硬化し、脱型する。次いで、 $170\sim 190^\circ\text{C}$ まで2～6時間かけて昇温し、この温度にて1～3時間保持しキュアを完了する。

【0019】

【実施例1】樹脂型の表層を形成するための樹脂型用プリプレグの製造方法は次のようにして行なった。下記の組成A～Cからなるプリプレグ用樹脂組成物を混合した。

の結果、不織布の両面に樹脂単独の層を有し、一方の樹脂層の厚さは、他方の樹脂層の厚さに比較し3倍以上の厚さを有していた。このようにして、本発明の樹脂型の表層を形成するための樹脂型用プリプレグを得た。つぎに、同じ樹脂組成物を35重量%含浸した炭素繊維平織物プリプレグ（繊維目付 $200\text{g}/\text{m}^2$ ）bを樹脂型のバックアップ層として別に用意した。

【0021】前記プリプレグaを厚い方の樹脂単独層が表層となるように母型上に1枚積層し、その上に前記プ

50

7

リプレグbを30枚積層してオートクレーブ成形した。成形条件は、60℃にて1.5時間保持後、98℃にて4時間保持した後、母型から外した。次いで、加熱炉中で、65℃、95℃、及び135℃に順次昇温しつつ各温度で各々1時間保持した後、180℃に昇温して、2時間保持して樹脂の硬化を完了し、図2に示すような厚み5.7mmのチャンネル型の成形型を作成した。この成形型は繊維目が表に出ておらず、平滑な表面を有していた。

【0022】このようにして得られた成形型を用いて、135℃硬化タイプのプリプレグを成形型にレイアップし、オートクレーブにて80℃で30分保持した後、昇温速度3℃/分にて135℃まで昇温し、90分、4Kg/cm<sup>2</sup>の圧力下でプラスチックの成形を100回繰

8

り返し行なった後、型の表面を観察した。また、比較のため、プリプレグbのみを30枚積層した以外は、本実施例1と同様にしてチャンネル型の成形型を作製した。この成形型は、繊維目が表に出ている箇所があり、このまま使用すると成形物の表面を荒らしてしまうおそれがあった。一方、母型にゲルコート層を形成させた後、プリプレグbを30枚積層した以外は本実施例1と同様にしてゲルコート付きの成形型を作製した。この成形型は平滑な表面を有していた。これらのゲルコートなしとゲルコート付きの2つの成形型を用いて、それぞれ本実施例1と同様にしてプラスチックの成形を行った後、表面の観察を行った。以上各々の結果を次の表1に示す。

【0023】

【表1】

成形回数		実施例1	比較例1	比較例2
1回	型表面の状態	○	△	○
	成形物の状態	○	△	○
30回	型表面の状態	○	△	×
	成形物の状態	○	△	×
70回	型表面の状態	○	△	×
	成形物の状態	○	△	×
100回	型表面の状態	○	△	×
	成形物の状態	○	△	×

注：比較例1……ゲルコートなし

比較例2……ゲルコート付き

○：表面が滑らかである。

△：表面が滑らかだが、多少繊維目が出ている。

×：表面に傷があり、荒れている。

【0024】表1によれば、本発明の樹脂型の表層を形成するための樹脂型用プリプレグを用いて製造された樹脂型では、100回のプラスチック成形を行なっても、成形された成形品の樹脂表面は滑らかであるのに対して、比較例1のゲルコートなしの樹脂型では、成形された全ての成形品の樹脂表面に多少繊維目が出ていた。また、比較例2のゲルコートを有する樹脂型では、成形を重ねる毎にゲルコート層に亀裂、陥没等が発生し、その樹脂型を用いて成形した成形品の表面に傷や荒れが発生していた。

【0025】

【0026】

【0027】

【発明の効果】本発明の樹脂型の表層を形成するための樹脂型用プリプレグは、熱硬化性樹脂含有率が90～98重量%と高いためプリプレグ表面に繊維目が出る恐れがなく、樹脂型の表層を形成するために好適に使用する

ことができる。従来、表面が平滑な樹脂型にはゲルコート層が設けられており、そのゲルコート層は樹脂単独で厚みも1～2mmと厚く耐久性に乏しかったが、本発明の樹脂型の表層を形成するための樹脂型用プリプレグは、樹脂単独層からなる表層が非常に薄く、そのために通常のプリプレグの中間層と同等の耐久性を有している。

【0028】そして、本発明のプリプレグを樹脂型の表層材として用いた樹脂型は表面平滑性・耐久性に優れたものとなる。また、本発明の樹脂型の表層を形成するための樹脂型用プリプレグは、樹脂型の表層部分を別体とし、非常に薄い表層材としたものであるが、それ自体で形態保持性があり、その取扱性に優れている。

【0029】さらに、本発明の樹脂型の表層を形成するための樹脂型用プリプレグには、強化材繊維からなるシート状基材として金属被覆炭素繊維を含んだ不織布を用いたので、そのプリプレグから製造された樹脂型は熱伝

9

導性の良いものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の樹脂型の表層用プリプレグの一例を示す断面図である。

【図2】本発明の樹脂型の表層用プリプレグを用いて成形した樹脂型の一例を示す斜視図である。

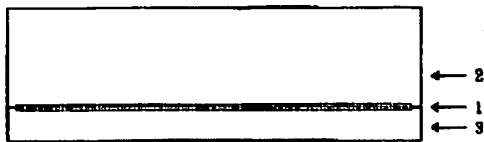
【図3】樹脂型を成形する際のレイアップの概念を示し

た断面図である。

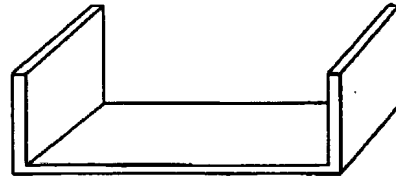
【符号の説明】

- 1 強化材繊維からなるシート状基材に樹脂を含浸してなる層
- 2 プリプレグ上部の単独樹脂層
- 3 プリプレグ下部の単独樹脂層

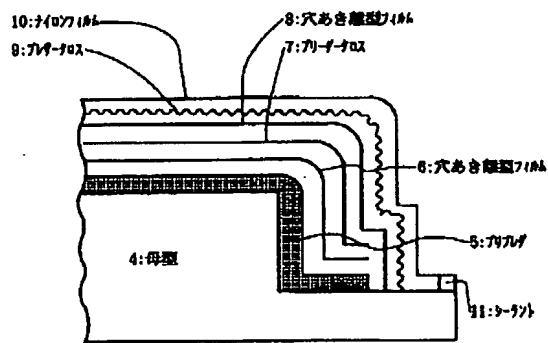
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6  
B 2 9 K 105:08

識別記号

F 1

(58) 調査した分野(Int. Cl. 6, DB名)  
B29C 33/38, 67/14